Über das α-Merkaptan des Anthrachinons.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

EWALD HERZOG

AUS

BARMEN.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg i. Br.

Speyer & Kaerner.

Universitätsbuchhandlung.

1909.

Dekan:

Prof. Dr. Neumann.

Referent:

Prof. Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Meinem Oheim

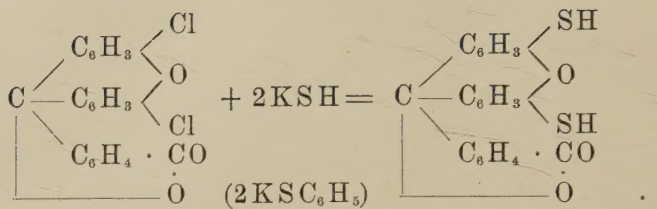
Dr. Ewald Herzog

zu eigen.

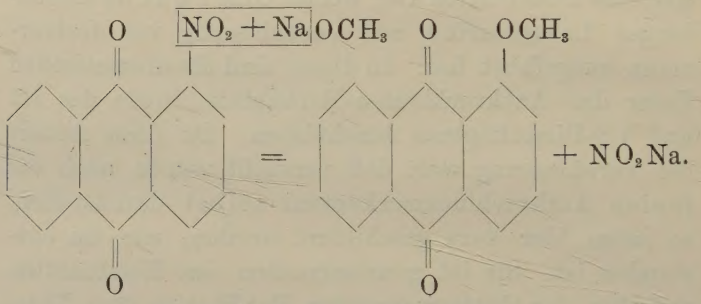
Über das α-Merkaptan des Anthrachinons.

Merkaptane der Anthrachinonreihe oder Derivate von diesen sind in den chemischen Zeitschriften bislang noch nicht beschrieben. Vielmehr liegt hierüber nur eine Dissertation vor, welche Otto Pohl im Heidelberger Laboratorium auf Veranlassung von Gattermann ausgeführt hat. In dieser sind die aromatischen Ester des Anthrachinon-α-Merkaptans sowie des 1,5 und 1,8-Dimerkaptans beschrieben. Da diese Arbeit die Veranlassung war, daß versucht wurde, auch die freien Anthrachinonmerkaptane selbst darzustellen, so möge hier kurz geschildert werden, wie sie entstanden ist. Sie ist gewissermaßen eine Kombination zwischen der Gattermannschen Publikation über Thiofluorescein[1]) und einem Patent der Höchster Farbwerke[2]). Während das Fluoresceinchlorid nach den Angaben von Baeyer weder durch Erhitzen mit wässerigem oder alkoholischem Kali noch in der Kalischmelze in Fluorescein zurückverwandelt werden kann, gelang es Gattermann mit größter Leichtigkeit, durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf dem Wasserbade die beiden Chloratome durch SH-Gruppen zu ersetzen, wobei ein Dithiofluorescein resultierte. Mit der gleichen Leichtigkeit reagierten auch die Alkalisalze von Thiophenolen, wobei die aromatischen Ester des Dithiofluoresceins erhalten wurden.

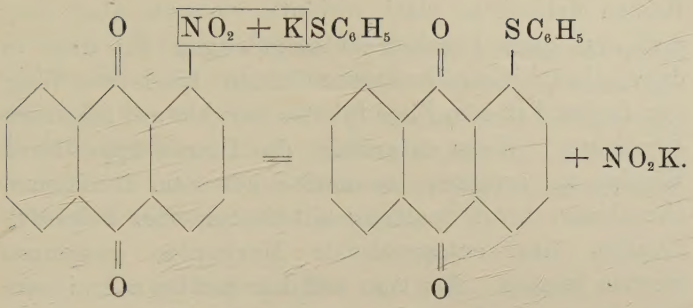
[1]) B. B. 32. 1127. [2]) Nr. 75054.



Das oben erwähnte Höchster Patent sagt aus, daß beim längeren Erhitzen von O-Nitroanthrachinon mit methylalkoholischem Natron die Nitrogruppe durch Methoxyl ersetzt wird.



Die Nitrogruppe im Nitroanthrachinon ist somit bei dieser Reaktion beweglich, und es war nicht unwahrscheinlich, daß man in analoger Weise wie beim Fluoresceinchlorid auch zu dem Merkaptan des Anthrachinons sowie zu dessen Estern müsse gelangen können. Alkoholisches Kaliumsulfhydrat wirkt in der Tat auf Nitroanthrachinon ein, jedoch wird hierbei die Nitrogruppe nur zur Amidogruppe reduziert, d. h. es findet kein Ersatz gegen SH statt. Läßt man aber die Alkalisalze von Thiophenolen auf α-Nitroanthrachinon einwirken, so bilden sich in glatter Reaktion analog wie beim Fluoresceinchlorid die aromatischen Ester des α-Merkaptans:



Auf diesem Wege stellte Pohl nicht nur die Phenyl- und Tolylester des 1-Merkaptans sondern auch aus 1 · 5 u. 1 · 8 = Dinithroanthrachinon, in dem beide Nitrogruppen beweglich sind, die aromatischen Ester der entsprechenden Dimerkaptane dar. Alle Versuche, aus diesen Estern durch Verseifung die freien Merkaptane zu gewinnen, scheiterten, indem selbst mit Aluminiumchlorid, das die Äther der Sauerstoffphenole mit so großer Leichtigkeit aufspaltet, hier keine Spaltung zu bewirken war.

Um zu den freien Merkaptanen zu gelangen, wurden späterhin all die Methoden versucht, welche in anderen Reihen zum Ziele führen; so z. B. die direkte Reduktion der Sulfochloride sowie der indirekte Weg über die Sulfinsäuren. Allein auch diese Methoden führten nicht zum Ziele, was nicht nur auf die schwere Erhältlichkeit, die Schwerlöslichkeit und die geringe Reaktionsfähigkeit der Sulfochloride sondern auch noch darauf zurückzuführen ist, daß bei der Reduktion auch an den CO-Gruppen des Anthrachinons Veränderungen vor sich gehen. Eine andere Versuchsreihe ging von den Amidoanthrachinonen aus, indem versucht wurde, die Amidogruppe über die Diazogruppe schließlich durch die SH-Gruppe zu ersetzen. Der Ersatz der Diazogruppe durch den Sulfinsäurerest, welcher nach den Angaben von Gattermann in anderen

Reihen vielfach so glatt verläuft, versagte aber hier, und erst ganz kürzlich ist es gelungen, ihn auch in der Anthrachinonreihe durchzuführen. Ein letzter Weg, der in der Tat zum Ziele führte, beruhte auf folgender Erwägung. Wenn es gelang, die Diazogruppe durch Rhodan zu ersetzen, so mußte aus dem Rhodananthrachinon durch Spaltung mit Säuren oder Schwefelalkalien das entsprechende Merkaptan gewonnen werden können. Als man auf diazotiertes α-Amidoanthrachinon Kupferrhodanür einwirken ließ, trat die gewünschte Reaktion ein, und, wenn auch mit Schwierigkeit, ließ sich so α-Rhodananthrachinon gewinnen. Im Verlaufe dieser Versuche wurde nun die interessante Beobachtung gemacht, daß es für diesen Ersatz des Kupferrhodanürs gar nicht bedarf, daß vielmehr die Diazorhodanide der Anthrachinonreihe, welche auf Zusatz von Rhodankalium zu den primär dargestellten Diazosulfaten meistens als schwerlösliche und manchmal auch kristallisierte Niederschläge ausfallen, schon beim Erhitzen für sich allein in fast quantitativer Ausbeute unter Stickstoffabgabe die Rhodanide des Anthrachinons liefern. Es tritt also hier eine Substitution ein, wie sie in den übrigen Reihen nur bei den Diazojodiden sich vollzieht:

$$C_{14}H_7O_2 \cdot N_2 \cdot SCN = C_{14}H_7O_2 \cdot SCN + N_2.$$

Nachdem so der erste Schritt auf dem Wege zu den Merkaptanen gelungen war, stellte sich eine neue Schwierigkeit ein, indem es nicht gelingen wollte, die Spaltung des Rhodanides nach den bisher bekannten Methoden auszuführen. Für die Aufspaltung der Rhodangruppe sind in der Literatur zwei Methoden angegeben. Diese kann erstens erfolgen durch Erhitzen mit Salzsäure, wobei eine Hydrolyse nach folgender Gleichung sich vollzieht:

$$X \cdot S\boxed{CN + HO}H = X \cdot SH + CNOH.$$

Bei dem Rhodananthrachinon gelang es weder durch Erhitzen mit wässeriger Salzsäure, noch mit Eisessig, der mit Salzsäure gesättigt war, die Spaltung in dem gewünschten Sinne durchzuführen. Rhodanide sind zweitens durch alkoholisches Schwefelkalium nach folgender Gleichung aufspaltbar:

$$X \cdot S\boxed{CN + HS}H = X \cdot SH + CNSH.$$

Alkoholisches Schwefelkalium oder Schwefelnatrium wirken allerdings sehr lebhaft auf Rhodananthrachinon ein, wobei intensiv gefärbte Salze entstehen. Allein auch diese Reaktion bot ihre Schwierigkeiten, indem neben der Spaltung der Rhodangruppe noch Reduktionen an den CO-Gruppen gleichzeitig sich vollziehen. Es könnte scheinen, als ob diese durch eine spätere Oxydation wieder leicht rückgängig gemacht werden könnten, was jedoch in diesem Falle nicht leicht zu ermöglichen ist, da durch eine Oxydation auch die SH-Gruppen in Mitleidenschaft gezogen werden. Es war deshalb von großer Bedeutung, als die Tatsache gefunden wurde, daß die Rhodanide des Anthrachinons wie durch Salzsäure, so auch durch Erhitzen mit alkoholischem, in manchen Fällen sogar wässerigem Natron oder Kali aufgespalten werden können, wobei eine Veränderung der CO-Gruppen ausgeschlossen ist.

Was die nachfolgende Arbeit anbelangt, so wurde mir die Aufgabe gestellt, aus dem α-Amido-Anthrachinon, welches mir durch die Güte der Farbenfabriken vormals Fr. Bayer & Co. zu Elberfeld in reichlichen Mengen zur Verfügung stand, zunächst das Rhodanid und dann das Merkaptan sowie Derivate von ihm darzustellen, was auch ohne Schwierigkeit gelang. Das freie Merkaptan selbst ist hier wie auch in anderen Fällen nur sehr schwer rein zu gewinnen, da es bei

der Umkristallisation sehr leicht in Disulfid übergeht. Wie alle Merkaptane des Anthrachinons ist es ein Küpenfarbstoff eigener Art, der in Form seines Disulfides in gelben Tönen die Wolle anfärbt. Um so leichter gelingt die Darstellung von Derivaten des Merkaptans, und es ist überraschend, zu sehen, wie selbst verdünnte alkoholisch-wässerige und alkalische Lösungen des Merkaptans bei niederen Temperaturen in kürzester Zeit mit Jodmethyl, Jodäthyl, Benzylchlorid, Äthylenbromid u. a. reagieren. Ich stellte so den Methyl-, Äthyl-, Benzyl- und Äthylenäther des Merkaptans dar. Auch Säurereste wie Benzoyl lassen sich leicht in das Merkaptan einführen. Oxydiert man die eben erwähnten Äther des Merkaptans durch Chromsäure, so gehen sie in wohlcharakterisierte Sulfone über. Schließlich wurde mir noch die Aufgabe gestellt, den Äthyläther des Merkaptans zu nitrieren, wobei gleichzeitig auch eine Sulfonbildung eintrat. Das erhaltene Nitrosulfon wurde durch Reduktion in ein Aminosulfon übergeführt. Dies ist der wesentliche Inhalt der nachfolgenden Arbeit.

Experimenteller Teil.

Diazotierung des α-Amido-Anthrachinons.

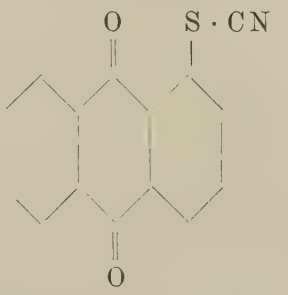
Für die Gewinnung möglichst reiner Derivate ist es erforderlich, daß man von reinem aus Nitrobenzol umkristallisiertem Amidoanthrachinon ausgeht. Infolge der äußerst schwach basischen Eigenschaften des Amidoanthrachinons kann die Diazotierung nicht in der üblichen Weise bei Gegenwart von wässerigen Säuren ausgeführt werden; man muß vielmehr die Base in konzentrierter Schwefelsäure auflösen, was ohne Schwierigkeit erfolgt. Die eigentliche Diazotierung wurde ebenfalls nicht wie üblich mit einer wässerigen Nitritlösung ausgeführt, sondern mit Nitrosylschwefelsäure, welche wie salpetrige Säure wirkt. Nach beendeter Diazotierung wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, wobei das Diazosulfat sich in kristallisierter Form abscheidet. Wo eine derartige Abscheidung des Diazosulfates eintritt, ist es immer am zweckmäßigsten, letzteres abzufiltrieren, wobei wesentlich reinere Derivate gewonnen werden, als wenn die Gesamtmenge der Schwefelsäure vorhanden ist. Im einzelnen verfuhr ich in der folgenden Weise:

30 g α-Amido-Anthrachinon werden in 90 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, was sich schon in der Kälte durch Umrühren erreichen läßt. Die zu der Diazotierung erforderliche Nitrosylschwefelsäure stellt man sich her, indem man die auf das angewandte Amin berechnete theoretische Menge von reinem Na-

triumnitrit in konzentrierte Schwefelsäure allmählich bei gewöhnlicher Temperatur einträgt und das Gemisch darauf kurze Zeit auf dem Wasserbade so lange gelinde erwärmt, bis alles Salz in Lösung gegangen ist. Für obige Menge von Amin wurden 9,5 bis 10 g Natriumnitrit in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Ich ließ sodann zu der Lösung des Amins in konzentrierter Schwefelsäure, die sich in einem dickwandigen Stutzen befand und mit der Turbine dauernd umgerührt wurde, etwa im Laufe 1/4—1/2 Stunde die auf Zimmertemperatur erkaltete Nitrosylschwefelsäure aus einem Tropftrichter hinzufließen, wobei äußere Kühlung nicht erforderlich ist. Da der Diazotierungsprozeß sich nicht momentan vollzieht, so muß man nach dem Eintragen der Nitrosylschwefelsäure noch 5—6 Stunden rühren. Bei größeren Mengen muß dies einen ganzen Tag lang erfolgen, und auch dann ist es zweckmäßig, das Reaktionsgemisch bis zum nächsten Tage sich selbst zu überlassen. Die so erhaltene Diazolösung wird dann unter Umrühren allmählich auf 500 g grob zerkleinertes Eis, welches sich in einem dickwandigen Stutzen befindet, gegossen, wobei sich das Diazosulfat kristallisiert abscheidet.

Man kann die Abscheidung vermehren, indem man beim Verdünnen mit Eis letzteres von außen durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz abkühlt. Sobald das Eis geschmolzen ist, filtriert man das abgeschiedene Diazosulfat an der Saugpumpe an einer Nutsche ab, worauf nicht mit Wasser nachgewaschen werden darf, da das Sulfat in reinem Wasser sich löst. Das feste Diazosulfat wird sodann mit einem Liter Wasser von etwa 30° versetzt, worauf beim Umrühren ersteres bis auf einen geringen Rückstand, der abfiltriert wird, mit goldgelber Farbe in Lösung geht. Bleiben hierbei größere Mengen ungelöst, so war der Diazotierungsprozeß noch nicht genügend verlaufen.

Darstellung des α-Rhodan-Anthrachinons.



Die, wie eben beschrieben, erhaltene Diazolösung wird bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 15 g Rhodankalium in 60 g Wasser versetzt, wobei sich das Diazorhodanid in Form roter Nadeln abscheidet. Diese Operation wird am besten in einer großen Porzellanschale ausgeführt. Man erwärmt sodann unter öfterem Umrühren eine Stunde auf dem Wasserbade, wobei unter Schäumen eine lebhafte Stickstoffentwickelung eintritt, und erhitzt schließlich noch so lange über freier Flamme, bis das Reaktionsgemisch nicht mehr schäumt (½ Stunde bis 1 Stunde). Das in Form gelber Flocken abgeschiedene Rhodanid wird dann sofort noch heiß an der Saugpumpe abfiltriert und mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis es nicht mehr sauer reagiert, und schließlich auf dem Wasserbade oder im Dampftrockenschranke getrocknet. Die Ausbeute muß mindestens dem Gewichte des angewandten Amins gleich sein; in besonders günstig verlaufenden Fällen kann sie jenes noch übersteigen, so daß sie rund 85—95% der Theorie entspricht. Das Rhodanid ist in Äther, Alkohol, Benzol sowie Eisessig selbst in der Hitze schwer löslich und wird am besten aus Nitrobenzol umkristallisiert, woraus es sich in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 241° abscheidet.

Analyse:

0,1995 g gaben 0,1741 g $BaSO_4$
0,1475 g „ 6,75 ccm N! (16,5°; 745 mm)
für $C_{15}H_7O_2NS$ (Mol.-Gew. 265,15)

Berechnet:	Gefunden:
S: 12,09 %	11,98 %
N: 5,29 %	5,23 %.

α-Anthrachinon-Merkaptan.

Wenngleich schon das rohe Rhodanid sehr rein ist, so empfiehlt es sich doch, für die Darstellung weiterer Derivate stets von kristallisiertem Rhodanid auszugehen.

Da die aus Nitrobenzol erhaltenen derben Kristalle nur schwer angegriffen werden, so wurden sie zunächst fein pulverisiert und sodann durch ein Haarsieb abgesiebt. Wie in der Einleitung erwähnt, wird die Aufspaltung des Rhodanids durch alkoholisches Natron oder Kali bewirkt, welches stets in 10prozentiger Lösung verwandt wurde. So wurden z. B. zwei Gramm des Rhodanids mit wenig Alkohol zu einem Brei verrieben und darauf mit 40 ccm alkoholischem Kali versetzt. Erwärmt man dann über freier Flamme bis zum Sieden des Alkohols, so erhält man nach wenigen Minuten eine tief violette Lösung des Kaliumsalzes des Merkaptans, welches sich auch zum Teil in fester Form abscheidet. Man verdünnt sodann mit 80 ccm heißen Wassers und filtriert sofort an der Saugpumpe auf einer Nutsche eine geringe Menge ungespaltenen Rhodanids sowie etwas Disulfid ab, wobei man, um Oxydationen zu vermeiden, den Saugkolben zuvor mit Leuchtgas füllen kann. Ist die Spaltung gut verlaufen, so dürfen auf dem Filter nur sehr geringe Mengen unlöslicher Stoffe zurückbleiben. Die so erhaltene alkalische Lösung des Merkaptans kann für die Darstellung von Derivaten, wie unten beschrieben werden

wird, direkt Verwendung finden. Will man das freie Merkaptan gewinnen, so beschickt man vor dem Filtrieren den Saugkolben mit so viel verdünnter Salzsäure, als für die Neutralisation des angewandten Alkalis erforderlich ist, wobei sich das freie Merkaptan als gelbroter Niederschlag abscheidet. Hier wie bei allen übrigen Merkaptanen der Anthrachinonreihe ist die Umkristallisation mit Schwierigkeiten verknüpft, da beim Erhitzen mit geeigneten Lösungsmitteln stets eine Oxydation sich vollzieht, sodaß meistens Mischungen des Merkaptans mit dem Disulfide erhalten werden, die keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen.

Das reinste Merkaptan, welches ich erhielt, war aus Eisessig umkristallisiert und schmolz nicht ganz scharf bei 180°. Die Analyse nach Carius ergab hier wie auch in manchen anderen Fällen einen etwas zu niedrigen Wert für Schwefel, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß sich schwerzersetzliche Anthrachinonsulfosäuren bilden.

α-Anthrachinon-Merkaptan ist ein Küpenfarbstoff eigener Art, indem zum Unterschied etwa gegenüber dem Indigo die sogenannte Leukoverbindung, d. i. die alkalische Lösung des Merkaptans, intensiv gefärbt ist. Die ersten Färbeversuche wurden in der Weise ausgeführt, daß, wie beim Indigo wollene Lappen mit der alkalischen Merkaptanlösung getränkt und dann der Luft ausgesetzt wurden, wobei das Merkaptan durch den Sauerstoff der Luft zu dem zugehörigen Disulfide oxydiert wird. Es tritt hierbei ein Umschlag von violett in gelb ein. Diese Färbemethode leidet jedoch an großen Mängeln, indem nämlich die Färbung sehr ungleichmäßig ausfällt und der größte Teil des Disulfides mechanisch von der Faser wieder entfernt werden kann. Später wurde gefunden, daß man Wolle mit den Merkaptanen anfärben kann, indem man letztere im freien Zustande in wässeriger Emulsion mit

ersterer kocht, wobei man genau so verfährt, wie wenn man mit Alizarin färbt. In diesem Falle bedarf es natürlich keiner metallischen Beize. Es wurde derart verfahren, daß die wie oben beschrieben erhaltene Merkaptanlösung mit Essigsäure ganz schwach angesäuert wurde, wobei das Färbebad sich in einem weithalsigen Kolben befand, durch den dauernd Kohlensäure geleitet wurde. Man geht kalt in das Bad ein und erwärmt schließlich bis zum Sieden des Wassers. Auf diese Weise geht das Merkaptan fast quantitativ auf die Wolle, und man erhält eine schöne gelbe Färbung vom Disulfid, welche, auch ohne daß man die Wolle dauernd umzieht, außerordentlich gleichmäßig ausfällt. Versuche über die Echtheit dieser Färbung stehen noch aus. Auch ist noch nicht ermittelt, auf welche Weise die Oxydation des Merkaptans zum Disulfide stattfindet.

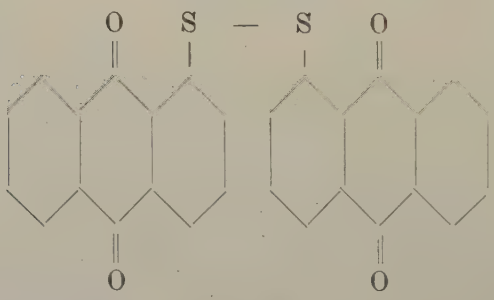
Analyse:

0,1972 g gaben 0,1827 g $BaSO_4$

(für $C_{14}H_8O_2S$ Mol.-Gew. 240,118)

Berechnet:	Gefunden:
S 13,35 %	12,72 %.

Disulfid.



Bekanntlich können Merkaptane durch vorsichtige Oxydation in Disulfide übergeführt werden, eine Reaktion, die sich durch Oxydationsmittel wie Jod, Ferri-

cyankalium und andere, aber auch schon durch den Sauerstoff der Luft ausführen läßt. So verfuhr ich zur Darstellung des Disulfides folgendermaßen:

2 g Rhodanid wurden wie oben mit 10 ccm Alkohol verrieben und durch Erhitzen mit 40 ccm alkoholischem Kali zum Merkaptan aufgespalten, worauf nach Zusatz von 150 ccm Wasser an der Saugpumpe abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde dann mit einer Lösung von 3 g Ferricyankalium in Wasser versetzt, bis die ursprünglich intensiv blau-violette Färbung in schwach rot-violet umschlug. Das ausgefallene Disulfid wurde nach dem Abfiltrieren und Waschen aus Nitrobenzol umkristallisiert, wobei es in gelben Rhomboëdern ausfiel, deren Schmelzpunkt über 350° lag.

Eine andere Darstellungsmethode ist die folgende: In die warme alkalische Merkaptanlösung wurde zwei Stunden lang ein kräftiger Luftstrom eingeleitet, wobei die Lösung auf dem Wasserbade ständig warm erhalten wurde. Die Ausbeute an Disulfid war nahezu theoretisch.

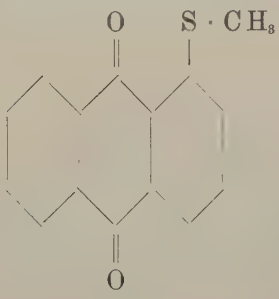
Analyse:

0,1420 g gaben 0,1345 g $BaSO_4$

für $C_{28}O_4H_{14}S_2$ (Mol.-Gew. 478,22).

Berechnet:	Gefunden:
S 13,41 %	13,01 %.

Methyläther.



Wie in der Einleitung erwähnt wurde, reagiert die alkoholisch-alkalische Merkaptanlösung mit Halogenalkylen sehr glatt unter Bildung von Äthern. So wurde der Methyläther folgendermaßen dargestellt:

Das Rhodanid wurde ganz wie oben mit Alkohol und alkoholischem Kali erhitzt. Zu der mit Wasser verdünnten abfiltrierten violetten Lösung wurde die theoretisch berechnete Menge Jodmethyl zugegeben und das Gemisch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei der Methyläther sich rotgelb abschied. Zur vollständigen Abscheidung des Äthers wurde die rotgelbe Lösung mit Wasser versetzt und der Äther nach dem Abfiltrieren aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert, wobei hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 208° erhalten wurden. Beim Umkristallisieren aus Alkohol mußte die Lösung auf $^1/_3$ eingedämpft werden, um die Abscheidung der Kristalle zu ermöglichen.

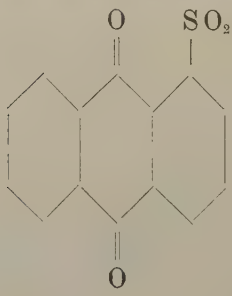
Analyse:

0,1959 g gaben 0,1790 g $BaSO_4$

für $C_{15}H_{10}O_2S$ (Mol.-Gew. 254,13)

Berechnet:	Gefunden:
S 12,60%	12,54%.

Sulfon des Methyläthers.



Bekanntlich lassen sich die Merkaptanäther, d. h. Sulfide, leicht oxydieren, indem sie zuerst Sulfoxyde und nachher Sulfone bilden. Zur Darstellung des Sulfons aus dem Methyläther verfuhr ich folgendermaßen:

Fein pulverisierter Methyläther (1 g) wurde in Eisessig (30 ccm) gelöst, mit einem geringen Überschuß der theoretisch berechneten Menge (0,35 g) von Chromtrioxyd versetzt und sodann auf dem Wasserbade bis zur Grünfärbung erwärmt. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, wobei das Sulfon direkt kristallinisch in guter Ausbeute ausfiel. Zur weiteren Reinigung wurde das Sulfon aus Eisessig umkristallisiert; man erhielt so hellgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 251°.

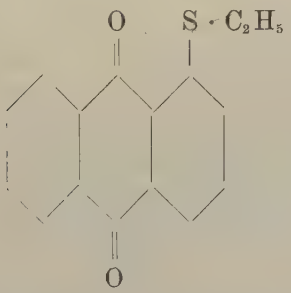
Analyse:

0,3586 g gaben 0,2922 g $BaSO_4$

für $C_{15}H_{10}O_4S$ (Mol.-Gew. 286,13)

Berechnet:	Gefunden:
S 11,20 %	11,19 %.

Äthyläther.



Der Äthyläther wurde in derselben Art wie der Methyläther dargestellt. Das Rhodanid wurde mit Alkohol und alkoholischem Kali zum Merkaptan gespalten, die Lösung mit heißem Wasser versetzt, abfiltriert, und zu dem Filtrat die berechnete Menge

Jodäthyl zugegeben. Nach kurzem Erwärmen trat die Entfärbung ein, und der Äthyläther fiel kristallinisch aus. Aus Alkohol erhielt ich lange gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 183°. Wie beim Methyläther, so war auch hier eine gute Ausbeute zu konstatieren.

Analyse:

0,1615 g gaben 0,1409 g $BaSO_4$

für $C_{16}H_{12}O_2S$ (Mol.-Gew. 268,15)

Berechnet:	Gefunden:
S 11,95%	11,98%.

Sulfon.

Die Oxydation des Äthyläthers zum Sulfon wurde auf dieselbe Weise wie bei dem Methyläther ausgeführt. Die Reaktion trat auch hier ebenso leicht ein, nur fiel wegen der größeren Löslichkeit des Äthylsulfons dasselbe nicht sofort aus. Die grüne Lösung wurde deshalb auf dem Wasserbade um 1/3 eingeengt, worauf sich beim Erkalten das Sulfon kristallinisch abschied. Es fiel aus verdünntem Eisessig in kleinen gelben Prismen vom Schmelzpunkt 210° aus.

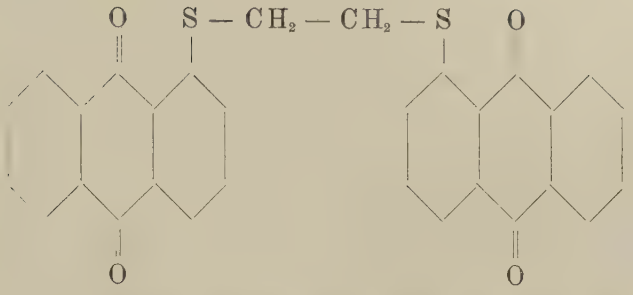
Analyse:

0,2214 g gaben 0,1713 g $BaSO_4$

für $C_{16}H_{12}O_4S$ (Mol.-Gew. 300,15)

Berechnet:	Gefunden:
S 10,68%	10,62%.

Äthylenäther.



Die leichte Reaktionsfähigkeit des Merkaptans tritt von neuem klar zutage in seinem Verhalten gegenüber dem Äthylenbromid. Schon durch kurzes Erwärmen fiel der Äthylenäther in fast quantitativer Ausbeute aus. Jm einzelnen verfuhr ich folgendermaßen:

1 g Rhodanid wurde, wie oben angegeben, mit Alkohol und alkoholischem Kali verseift. Nach dem Wasserzusatz wurde das Filtrat mit einem geringen Überschuß der theoretischen Menge (0,7 g) Äthylenbromid versetzt und 8 Minuten lang erhitzt, bis Entfärbung eintrat und der Äthylenäther kristallinisch ausfiel. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Alkohol zum Entfernen des überschüssigen Äthylenbromids wurde der Äther, da er in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich war, aus Nitrobenzol nach längerem Kochen am Rückflußkühler umkristallisiert, woraus er in kanariengelben Nädelchen ausfiel; der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da er über 350° lag.

Analyse:

0,1409 g gaben 0,1298 g $BaSO_4$

für $C_{30}H_{18}O_4S_2$ (Mol.-Gew. 506,25)

Berechnet:	Gefunden:
S 12,66 %	12,65 %.

Sulfon des Äthylenäthers.

Zur Darstellung dieses Sulfons wurde 1 g Äthylenäther in 50 ccm Eisessig gelöst, mit einem Überschuß (1½ Mol.) von Chromtrioxyd in wenig Eisessig versetzt und bis zur Grünfärbung erhitzt. Die Reaktion trat hier schwerer ein, als wie bei den beiden oben erwähnten Sulfonen; aber nach ca. 10 Minuten langem Kochen und Umschütteln der mit heißem Wasser behandelten Flüssigkeit fiel das Äthylensulfon aus. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wurde das Disulfon in heißem Eisessig gelöst und bis zur Trübung mit Wasser versetzt, worauf es sich beim Erkalten in kleinen hellgelben Prismen abschied, die bei 185° schmolzen.

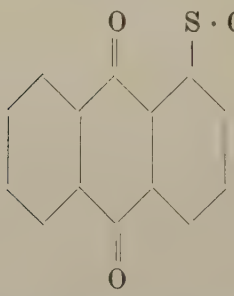
Analyse:

0,2055 g gaben 0,1681 g $BaSO_4$

für $C_{30}H_{18}O_8S_2$ (Mol.-Gew. 570,25)

Berechnet:	Gefunden:
S 11,24 %	11,33 %

Benzyläther.



Auch mit Benzylchlorid reagiert die alkalisch alkoholische Lösung des Merkaptans leicht unter Bildung des Benzyläthers:

1 g Rhodanid wurde, wie schon des öfteren geschildert, mit 10 ccm Alkohol und 20 ccm alkoholischem

Kali zum Merkaptan gespalten. Hierauf wurde wieder mit 100 ccm heißem Wasser gemischt und an der Saugpumpe abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 2 g Benzylchlorid versetzt, kurze Zeit erwärmt, bis der Benzyläther bei gleichzeitiger Entfärbung der Flüssigkeit kristallinisch ausfiel. Er ließ sich aus Eisessig umkristallisieren, wobei sich goldgelbe lange glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 241° abschieden. Bei dem oben erwähnten Überschuß des Fällungsmittels erhielt man eine fast quantitative Ausbeute.

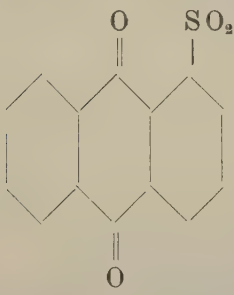
Analyse:

0,1953 g gaben 0,1396 g $BaSO_4$

für $C_{21}H_{14}O_2S$ (Mol.-Gew. 330,16)

Berechnet:	Gefunden:
S 9,71 %	9,81 %.

Sulfon des Benzyläthers.



Auch dieses Sulfon wurde auf dieselbe Weise wie die oben beschriebenen dargestellt. Aus Eisessig kristallisierte es in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 231°.

Analyse:

0,1924 g gaben 0,1208 g $BaSO_4$

für $C_{21}H_{14}O_4S$ (Mol.-Gew. 362,16)

Berechnet:	Gefunden:
S 8,85 %	8,62 %.

Benzoyläther.

1 g Rhodanid wurde wie oben mit 10 ccm Alkohol und 20 ccm alkoholischem Kali zum Merkaptan gespalten. Hierauf wurde wieder mit 100 ccm heißem Wasser gemischt und an der Saugflasche abfiltriert. Das durch Natronlauge stark alkalisch gemachte Filtrat wurde mit einem Überschuß (der 2 bis 3fachen molekularen Gewichtsmenge) von Benzoylchlorid innerhalb $^3/_4$ Stunden tropfenweise unter ständigem Umschütteln und Frwärmen versetzt, wobei darauf zu achten war, daß die Flüssigkeit alkalisch blieb. Bei diesem Verfahren trat allmählich Entfärbung ein, und der Benzoyläther fiel kristallinisch aus. Er wurde aus Eisessig umkristallisiert, aus dem sich feine, gelbe, seidenweiche Nadeln abschieden, deren Schmelzpunkt bei 207° lag.

Analyse:

0,1120 g gaben 0,0748 g $BaSO_4$

für $C_{21}H_{12}O_3S$ (Mol.-Gew. 344,15)

Berechnet:	Gefunden:
S 9,31 %	9,17 %.

Bromierung des α-Rhodanids.

$C_{14}BrH_6O_2S - SO_2H_6BrC_{14}$

Bei der Bromierung des α-Rhodanids konnte trotz mehrfach vorgenommener Versuche kein Bromrhodanid

erhalten werden. Es trat immer eine Spaltung und zugleich eine Oxydation ein, wobei sich schwer lösliche und schwer zu kristallisierende Körper bildeten. Das beste Verfahren zur Erreichung eines kristallisierten Körpers war das folgende:

1 g fein pulverisiertes Rhodanid wurde in der Kälte in 40 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, in der es sich mit roter Farbe löste. Diese Flüssigkeit wurde dann mit einer Lösung von 3 g Brom in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 4 Stunden mit der Turbine gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf Eis gegossen, wobei sich der bromierte Stoff in gelben Flocken abschied. Diese wurden an der Saugpumpe abfiltriert, zuerst mit viel Wasser, sodann mit Alkohol und Äther nachgewaschen und aus Nitrobenzol oder Eisessig umkristallisiert. Man erhielt lange, braune Prismen vom Schmelzpunkt 210°. Aus der Analyse wurde ersichtlich, daß mit der Bromierung zugleich eine Oxydation stattgefunden hatte und ein bromiertes Disulfid entstanden war.

Analyse:

0,1920 g gaben 0,1368 g $BaSO_4$
und 0,1074 g AgBr

0,2023 g gaben 0,3973 g CO_2
und 0,0506 g H_2O

für $C_{28}H_{12}O_4S_2Br_2$ (Mol.-Gew. 636,13)

Berechnet:	Gefunden:
S 10,08 %	9,78 %
Br 25,14 %	23,8 %
C 52,82 %	51,14 %
H 1,90 %	2,79 %

C 51,14 : 12 = 4,25 : 0,3 = C_{14}
H 2,79 : 1 = 2,79 : 0,3 = H_9
S 9,78 : 32 = 0,3 : 0,3 = S
Br 23,8 : 80 = 0,3 : 0,3 = Br
O 12,49 : 16 = 0,78 : 0,3 = O_2.

Nitrierung des Äthyläthers.

$C_{16}H_{11}O_2SO_2NO_2$

Bei der Einwirkung von Salpetersäure verschiedener Konzentration auf den Äthyläther wurde entweder das Ausgangsmaterial zurück gewonnen oder es trat zugleich mit der Nitrierung auch eine Oxydation zum Sulfon ein. Eine direkte Nitrierung ohne Oxydation war nicht zu ermöglichen. Zur Darstellung eines Nitrosulfons wurde das folgende Verfahren angewandt:

1 g Äthyläther wurde in 30 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mit 10 ccm Salpetersäure vom sp. Gew. 1,4 langsam versetzt, das Gemisch unter starkem Umrühren eine halbe Stunde zum schwachen Sieden erhitzt und nach dem Erkalten in Wasser oder auf Eis gegossen. Das Produkt fiel in gelben Flocken aus, die abfiltriert, mit viel Wasser, sodann mit Alkohol und Äther gut nachgewaschen wurden. Aus Eisessig gewann man die Verbindung in goldgelben, glänzenden Kristallblättchen. Bei der Nitrierung trat zugleich eine Oxydation ein, indem der Thioäther zum Nitroanthrachinonäthylsulfon oxydiert wurde. Aus 1 g erhielt man 0,75 g Nitroverbindung. Der Schmelzpunkt lag bei 235°.

Analyse:

0,1653 g gaben 0,1097 g $BaSO_4$
0,2026 g gaben 7,8 ccm N $\left\{ \begin{array}{l} p = 748 \text{ mm} \\ t = 26^\circ \end{array} \right\}$
0,1518 g gaben 0,3128 g CO_2 u. 0,0427 g H_2O

für $C_{16}H_{11}O_6SN$ (Mol.-Gew. 345,15)

Berechnet:	Gefunden:
S 9,27 %	9,11 %
N 4,06 %	4,18 %
C 55,65 %	56,19 %
H 3,18 %	3,14 %.

Reduktion des Nitroderivates zum Amin.

$C_{16}H^{11}O_2SO_2NH_2$

Die Reduktion zum Amin wurde mit Schwefelnatrium ($Na_2S + 9H_2O$) in alkalischer Lösung vorgenommen. Ein Gramm von dem oben beschriebenen Nitrosulfon wurde fein verrieben und mit wenig Wasser zu einem Brei verrührt. Dies Gemenge wurde mit einer Lösung von 4 g Natriumsulfid und 1 Mol. Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser versetzt. Schon in der Kälte trat ein Farbenumschlag in grün ein, der beim Erwärmen nach und nach in rot überging. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde auf dem Wasserbade das Reaktionsgemisch ½ Stunde erwärmt. Dann versetzte man es mit heißem Wasser, wobei langsam rote Nädelchen ausfielen. Diese wurden abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Ihr Schmelzpunkt lag bei 225°.

Analyse:

0,1778 g gaben 7,7 ccm N $\left\{ \begin{array}{l} b = 747 \text{ mm} \\ t = 30^\circ \end{array} \right\}$

0,1590 g gaben 0,1162 g $BaSO_4$

für $C_{16}H_{13}O_4NS$ (Mol.-Gew. 315,19)

Berechnet:	Gefunden:
N 4,4 %	4,5 %
S 10,1 %	10,02 %.

Am Schlusse dieser Arbeit möchte ich es nicht unterlassen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Gattermann für sein Wohlwollen und Interesse, das er mir während meiner Studienzeit in Freiburg i. B. stets entgegengebracht hat, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.